

# Fehlerquellen der Jodzahlbestimmung

**Kurt Frank**  
aus Nürnberg

1958



Aus dem Institut für Gerichtliche Medizin und Kriminalistik  
der Universität Erlangen  
Direktor Professor Dr. E. W e i n i g

=====

Fehlerquellen bei der Jodzahlbestimmung

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Hohen Medizinischen Fakultät  
der  
Friedrich - Alexander - Universität  
zu  
Erlangen

Vorgelegt von  
Kurt Frank  
aus Nürnberg



Gedruckt mit Erlaubnis der  
Medizinischen Fakultät der  
Universität Erlangen

Dekan: Prof. Dr. N. Henning

Referent: Prof. Dr. Dr. E. Weinig

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.57

# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                     |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I. Einleitung                                                                       | S. 4  |
| II. Hauptteil                                                                       | S. 9  |
| A. Fehlerquellen bei der Vorbereitung                                               | S. 9  |
| a) Fehlerquellen bei Entfernung des Lösungsmittels                                  | S. 10 |
| 1) Der Einfluß des Föhnens                                                          | S. 10 |
| 2) Entfernen des Lösungsmittels durch Vakuum                                        | S. 12 |
| 3) Die Entmischung der Fettsäuren                                                   | S. 13 |
| b) Jodzahlveränderungen während der Aufbewahrung<br>unter verschiedenen Bedingungen | S. 14 |
| 1) Aufbewahrung als Substanz unter Luftzutritt                                      | S. 14 |
| 2) Aufbewahrung in organischen Lösungsmitteln                                       | S. 19 |
| 3) Veränderung der Jodzahl in Seifenlösungen                                        | S. 23 |
| 4) Aufbewahrung bei niedriger Temperatur                                            | S. 24 |
| c) Fehlermöglichkeiten bei der Wägung                                               | S. 26 |
| Eigene Versuche                                                                     | S. 28 |
| B. Fehlerquellen bei der Ausführung der Bestimmungen                                | S. 39 |
| a) Einfluß der Reaktionsdauer                                                       | S. 39 |
| b) Einfluß der Reagenzmenge                                                         | S. 40 |
| c) Die Fehlerbreite der Methode                                                     | S. 42 |
| C. Jodzahlbestimmungen bei aus Seifen gewonnenem<br>Material                        | S. 45 |
| a) Jodzahlbestimmungen bei Fettsäuren                                               | S. 46 |
| b) Jodzahlbestimmungen bei den unverseiften<br>Bestandteilen der Seifen             | S. 49 |
| III. Zusammenfassung                                                                | S. 51 |
| IV. Literaturverzeichnis                                                            | S. 53 |



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548205\\_0040](https://archive.org/details/IA41548205_0040)

## I. Einleitung

Unter Fetten und Lipoiden versteht man eine Gruppe organischer, in ihrer chemischen Struktur allerdings sehr unterschiedlicher Stoffe, die als gemeinsames Merkmal die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln haben. Die Fette weisen eine relativ einfache Struktur auf, sie sind Ester aus Glyzerin und Fettsäuren, während die Lipide komplizierter zusammengesetzt sind. Hier unterscheidet man vor allem die Phosphatide, Cerebroside, Sterine und Karotinoide. Fast alle Lipide enthalten höhere Fettsäuren, also Fettsäuren mit 14 und mehr C-Atomen.

Unter den verschiedenen Möglichkeiten zur Charakterisierung von Fettsubstanzen spielen die sogenannten Kennzahlen eine besondere Rolle. Am bekanntesten sind die Säurezahl, Verseifungszahl, Esterzahl und Jodzahl.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bestimmung der Jodzahl und ihren Fehlerquellen. Die Jodzahl gründet sich auf die Tatsache, daß ungesättigte Verbindungen Jod anlagern und zwar zwei Atome an jeder  $C=C$  - Doppelbindung.

Schon im vorigen Jahrhundert hatte man versucht, diese Anlagerungsfähigkeit quantitativ zu erfassen. Die erste Methode zur Bestimmung der Jodaddition wurde 1884 von v.Hübl veröffentlicht. Er verwandte dazu eine

alkoholische Jodsublimatlösung und bezeichnete den Prozentsatz an Jod, den eine ungesättigte Verbindung anzulagern vermochte, als Jodzahl dieses Stoffes. Diese Methode erlangte schnell wissenschaftliche Bedeutung, jedoch wurde sie in der Folgezeit wegen der geringen Haltbarkeit der Reaktionslösung mehrfach abgewandelt. Wijs gab z.B. eine Halogenlösung an, die aus Chlorjod in Eisessig besteht. Hanus verwandte Bromjod anstatt Chlorjod. Ein weiteres Verfahren stellte die Schnellmethode von Margosches dar, bei der eine alkoholische Jodlösung Verwendung findet.

Es folgten Verfahren von Winkler, Rosenmund u. Kuhn  
henn und H.P.Kaufmann<sup>(1)</sup>. Diesen Methoden gemeinsam ist die Anwendung von freiem Brom als Halogenisierungsmittel, das rascher als Jod reagiert. Gegenüber Chlor hat Brom den Vorzug, nur in geringem Maße über die Addition hinaus zur Substitution zu neigen (Grün). Bei der Methode von Winkler wird aus Kaliumbromid und Kaliumbromat durch Ansäuern Brom frei gesetzt, das in statu nascendi auf die Doppelbindung einwirkt. Bei dem Verfahren von Rosenmund u. Kuhn  
henn wird locker an Pyridinsulfatdibromid gebundenes Brom in Eisessiglösung und bei der Methode von H.P.Kaufmann<sup>(1)</sup> in mit Natriumbromid gesättigtem Methylalkohol gelöstes Brom verwendet. Das bei diesen Verfahren verbrauchte Brom wird unter Berücksichtigung der Atomgewichte von Brom und Jod zur Jodzahl umgerechnet.

Die Vielzahl der veröffentlichten Methoden und ihrer

Modifikationen, von denen die genannten nur die bekanntesten darstellen, deutet bereits darauf hin, daß keine alle Vorsüge in sich vereinigt. Die Reaktionen sind bei den verschiedenen Verfahren in unterschiedlichem Maße von Licht- und Temperatureinwirkung und anderen Faktoren abhängig.

Bei den bisher erwähnten sogenannten Makromethoden sind durchschnittlich einige hundert Milligramm pro Bestimmung erforderlich. Da derartige Substanzmengen nicht immer zur Verfügung stehen, war für die Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten im biologischen und medizinischen Bereich die Entwicklung von Mikromethoden von großem Wert.

Im Jahre 1931 wurde von Küter eine Halbmikromethode angegeben, wobei dieselben Reagenzien wie beim Kaufmann'schen Verfahren Anwendung fanden. Die erforderliche Substanzmenge beträgt hier pro Bestimmung etwa 20 mg. Noch geringer, nämlich zwischen 1 und 5 mg ist der Bedarf bei den Mikromethoden, von denen in der medizinischen Chemie vorwiegend die nach Rupp, nach Rappaport u. Wachstein sowie die nach Trappe angewendet werden.

Die Bestimmung nach Rupp stellt eine Modifikation der Winkler'schen Methode dar. Dabei wird das zur Reaktion benötigte Halogen, nämlich Brom, aus der Kaliumbromid und etwas Kaliumbromat enthaltenden Winkler'schen Lösung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Reaktion muß im Dunkeln verlaufen, um eine etwaige Substitution

zu vermeiden. Ferner sind Spezialkolben mit tief eingeschliffenem Stopfen erforderlich. Bei der Methode von Rappaport u. Wachstein wird ein Brompyridin- und Lithiumbromidreagens verwendet. Sowohl bei diesem Verfahren als auch bei der Methode von Trappe enthalten die Reaktionslösungen im Gegensatz zum Rupp'schen Verfahren von vorneherein freies Brom. Die Jodzahlmethode von Trappe ist unter Beibehaltung der Reagenzien von H.P.Kaufmann<sup>(1)</sup> für Mikromengen entwickelt und 1938 veröffentlicht worden. Das Brom kommt hier in Methylalkohol gelöst zur Anwendung, der zur Dämpfung der Substitutionsneigung des Broms mit Natriumbromid gesättigt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Brauchbarkeit des Verfahrens von Trappe geprüft. Das Verfahren zeichnet sich vor allem durch seine Einfachheit aus. Innerhalb eines Zeitraums von 1 - 4 Stunden sind die Ergebnisse von der Einwirkungszeit und vom Lichteinfluß unabhängig. Außerdem ist es nicht unbedingt nötig, zu den Versuchen Kolben mit eingeschliffenem Stopfen zu verwenden.

Im einzelnen gestaltet sich das Verfahren folgendermaßen: Zunächst wird eine Stammlösung aus 100 ml reinstem, mit Natriumbromid gesättigten Methylalkohol und 1 ml Brom bereit. Zur Herstellung des 0,01 n-Bromreagens werden sodann 2,5 ml der Stammlösung mit Methylalkohol, der ebenfalls mit Natriumbromid gesättigt ist, auf 100 ml aufgefüllt. 2 ml des Bromreagens sollen etwa

10 ml 0,002 n-Natriumthiosulfatlösung verbrauchen. Zu schwache Lösungen können durch Zugabe von Stammlösung wieder gebrauchsfähig gemacht werden.

Die zur Jodzahlbestimmung benötigte Substanzmenge richtet sich etwas nach der zu erwartenden Jodzahl und beträgt ungefähr 0,2 - 2,0 mg. Sie wird in ein 50 ml fassendes Erlenmeyerkölbchen gebracht und sofern sie sich im gelösten Zustand befindet, am besten im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Dann wird die Substanz in 1 ml Chloroform gelöst und genau 2 ml Bromreagens zugesetzt. Nach einer Einwirkungszeit von 1 - 4 Std erfolgt die jodometrische Bestimmung des Bromverbrauchs, wobei 1 ml 5 %iger KJ-Lösung zugesetzt und das frei werdende Jod mit Thiosulfat und Stärke titriert wird. Die erforderliche Thiosulfatlösung ist je nach den in Betracht kommenden Fettmengen entweder 0,005 oder 0,002 normal. Die Jodzahl ergibt sich aus der Differenz des Thiosulfatverbrauchs zwischen Leerwert und Probe, die bei Verwendung von 0,005 nLösungen mit dem Faktor 0,6345, bei Verwendung von 0,002 nLösungen mit dem Faktor 0,2538 multipliziert wird. Selbstverständlich muß der Titer der Thiosulfatlösung berücksichtigt werden. Der Bromverbrauch soll zwischen 12 und 60 % der zugegebenen Brommenge liegen.

Die Jodzahl errechnet sich somit nach folgender Formel

$$\text{Jodzahl} = \frac{\text{Titrationendifferenz} \times \text{Titer} \times \text{Faktor} \times 100}{\text{Fettmenge der Probe}}$$



## II. Hauptteil

### A. Fehlerquellen bei der Vorbereitung

Unter den Fehlerquellen sind nicht nur diejenigen zu berücksichtigen, welche die Bestimmung selbst betreffen, sondern auch jene, die während der Vorbereitung des Materials auftreten können. So sind vor allem die Fehler zu beachten, die bei der Extraktion der Fettsubstanzen, bei der Befreiung vom Lösungsmittel sowie, falls die Untersuchung nicht alsbald ausgeführt wird, bei der Aufbewahrung sich ergeben können.

Zur Frage der Veränderung der Fettsäuren bei der Extraktion unter Verseifung des Gewebes findet sich in der Literatur eine Angabe von Tumara, wonach die Jodzahl hierbei keine Veränderung erleide. Eigene Versuche wurden dazu nicht ausgeführt. Die zu dieser Arbeit verwendeten Fettsäuren stammten größtenteils aus Seifen, aus denen sie auf einfache, schonende Weise gewonnen werden konnten. Die eigenen Untersuchungen betreffen hauptsächlich die Entfernung des Lösungsmittels und die Aufbewahrung der Substanzen unter verschiedenen Bedingungen.

## a) Fehlerquellen bei Entfernung des Lösungsmittels

### 1) Der Einfluß des Föhnens

Das Befreien der Substanzen vom Lösungsmittel geschah in kleinen Bechergläschen mit einem Inhalt von 3 - 5 ml, wobei ein handelsüblicher Föhn in etwa 10 - 15 cm aufgestellt wurde. Dabei waren zwei Fehlermöglichkeiten denkbar. 1.: Das Lösungsmittel verflüchtigt sich nicht vollständig und 2.: Durch die beim Föhnen entstehende Erhitzung und intensive Berührung mit der Luft kommt eine Autoxydation zustande. Im ersten Fall wäre ein von der Dauer des Föhnens abhängiges Ansteigen der Jodzahl, im zweiten Fall dagegen ein Absinken zu erwarten. Ein Teil der zu dieser Frage gemachten Probebestimmungen ist in folgender Tabelle zusammengestellt. Als Material fanden verschiedene Fettsäuregemische menschlicher und tierischer Herkunft sowie Seifenfettsäuren Verwendung. Als Lösungsmittel dienten in den Versuchsreihen 2) - 4) Petroläther, in den übrigen Reihen Chloroform.

Tabelle 1.

Fortlaufende Jodzahlbestimmung bei Entfernen des Lösungsmittels durch Föhnen

| Zeit in min             | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 35   | 45   |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1) Menschl. Fettsäuren  | 52,2 | 53,1 | 53,2 | 53,4 | 53,2 | 53,5 | 53,3 |
| 2) Petts. aus Depotfett | 67,1 | 66,6 | 66,9 | 67,3 | 67,0 | 67,1 | --   |
| 3) Petts. aus Organfett | 92,0 | 92,5 | 92,3 | 92,6 | 92,4 | 92,1 | --   |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| Zeit in min                | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   | 35   | 45   |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 4) Seifenfett-säure        | 48,7 | 48,5 | 48,7 | 48,8 | 48,5 | 48,7 | 48,8 |
| 5) Seifenfett-säure        | 68,1 | 68,8 | 68,8 | 68,6 | 68,7 | 68,4 | 68,8 |
| 6) Fetts. aus Schweinefett | 58,3 | 58,7 | 59,2 | 59,0 | 58,9 | 59,2 | 59,2 |
| 7) Fetts. aus Schweinefett | 53,9 | 55,4 | 56,5 | 56,9 | 58,1 | 58,5 | 58,5 |

Substanzmenge 1) - 6) : ca. 100 mg ; 7) : ca. 1 g

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, war 15 Minuten langes Föhnen ausreichend zur völligen Entfernung des Lösungsmittels, soweit es sich um kleine Substanzmengen (bis 100 mg) handelte. In den Beispielen 1) bis 6) wurden jeweils ca. 100 mg dem Föhn ausgesetzt. Der Boden der verwendeten Gläsechen hatte eine Fläche von etwa 1 cm<sup>2</sup>. Im Fall 7) war die Menge größer - ungefähr 1 g - woraus es sich erklärt, daß hier die Ergebnisse bis 25 min zu niedrig sind. Eine Veränderung der Substanzen im Sinne einer Erniedrigung der Jodzahl konnte selbst bei 35 bzw. 45 min langem Föhnen nicht beobachtet werden. Es sei noch erwähnt, daß Gewichtsbestimmungen bei einigen Proben vor und nach halbstündigem Föhnen ebenfalls keinen Anhaltspunkt für eine Veränderung ergaben, was in Übereinstimmung mit den vorgenannten Ergebnissen zu erwarten war.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir bei den Versuchen

das Lösungsmittel aus entsprechend kleinen Mengen im allgemeinen durch einviertelstündiges Föhnen entfernt.

## 2) Entfernen des Lösungsmittels mittels Vakuum

Um eine weitere Kontrollmöglichkeit dafür zu haben, ob das Abföhnen eine Veränderung der Jodzahl bewirken kann, wurde bei Substanzen verschiedener Herkunft zum Vergleich ein Teil der Lösung abgeföhnt und bei einem anderen Teil das Lösungsmittel (Petroläther) durch das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe entfernt. Im letzteren Fall wurde somit die erhöhte Temperatur vermieden sowie auch die innige Berührung der Fettsubstanzen mit der Luft, da diese hier von einer Dampfschicht ihres Lösungsmittels überlagert sind. Für die Vakuumeinwirkung wurde ein Zeitraum von 30 min gewählt, da durch unterschiedliche Leistung der Apparatur eine vollständige Entfernung des Lösungsmittels in kürzerer Zeit nicht immer gewährleistet war. Die nachfolgende Tabelle enthält eine Gegenüberstellung der ermittelten Jodzahlen.

Tabelle 2.

Gegenüberstellung von Jodzahlwerten bei Entfernen des Lösungsmittels durch Föhnen und durch Vakuum

| Entfernen des Lösungsmittels durch | Föhn | Vakuum |
|------------------------------------|------|--------|
| Fetts. aus Organfett               | 81,4 | 81,8   |
| " " "                              | 81,0 | 81,3   |
| " " Seife (2)                      | 61,2 | 61,2   |

Tab. 2 (Forts.)

| Entfernen des Lösungsmittels durch |               | Föhn | Vakuum |
|------------------------------------|---------------|------|--------|
| Fetts. aus Seife                   | (3)           | 48,0 | 49,1   |
| " " Seife                          | (4)           | 68,9 | 70,0   |
| " " Seife                          | (5)           | 53,9 | 53,1   |
| Unverseifte Bestandteile           | aus Seife (3) | 70,9 | 70,0   |
| "                                  | " Seife (4)   | 84,7 | 84,3   |
| "                                  | " Seife (5)   | 68,1 | 67,6   |

Die Werte der im Vakuum vom Lösungsmittel befreiten Substanzen zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei durch Föhnen erhaltenem Material (die Abweichungen lagen im Bereich der Fehlerbreite), sodaß auch durch diese Versuchsreihe bestätigt wird, daß das Abföhnen keine Jodzähländerung mit sich bringt. Außerdem zeigte sich, daß das Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei kleinen Mengen geeignet ist, innerhalb von 30 min das Lösungsmittel vollkommen zu entfernen. (Es handelte sich jeweils um 2 - 4 ml Lösung mit einem Gehalt unter 0,1 g, sodaß nach Verdunsten des Hauptanteils des Lösungsmittels die Schichtdicke sehr gering war.)

### 3) Die Entmischung der Fettsäuren

Die Konsistenz der verwendeten Fettsäuregemische war auffällig verschieden. So lag fast klar flüssiges, getrübt flüssiges, halbfestes und festes Material vor.

Im Hinblick auf Fehlermöglichkeiten waren vor allem die Fettsäuregemische von Bedeutung, die keine homogene Masse bildeten, sondern bei denen sich nach Entfernen des Lösungsmittels neben mehr oder weniger flüssigen Anteilen feste Fettsäuren ausschieden. Die flüssigen und festen Anteile haben bei solcher Entmischung wesentlich voneinander abweichende Jodzahlen, sodaß bei der Entnahme kleiner Mengen beachtliche Fehler auftreten können. Es wurden deshalb solche Proben vor der Entnahme vorsichtig erwärmt und verrührt.

b) Jodzahländerungen während der Aufbewahrung unter verschiedenen Bedingungen

Da die Jodzahlbestimmung nicht immer gleich nach der Gewinnung des Materials ausgeführt werden kann, war die Frage des Einflusses der Aufbewahrung zu prüfen.

1) Aufbewahrung in Substanz unter Luftzutritt

Die Veränderung von Fetten durch Einfluß von Licht und Luft sind unter den Begriffen Ranzidität, Talgigkeit u.a. allgemein bekannt. Sie können biologisch bedingt sein, d.h. durch bakterielle Einflüsse, finden jedoch auch rein chemisch (autoxydativ) statt. Neben Licht und Luftsauerstoff haben noch verschiedene Faktoren wie Wassergehalt der Substanzen, Temperatur und Katalysatoren im weitesten Sinne (prooxygen wirkende Stoffe) Einfluß auf die Art und Schnelligkeit der Vorgänge (Täufel<sup>(1)</sup>).

So ist für die Wirkung von Mikroorganismen ein Mindestwassergehalt von 0,01 % nötig (Lea). Wärme und besonders Licht beschleunigen das Verderben (Sinojew u. Drukker). Als Zersetzungsprodukte treten hauptsächlich Peroxyde, Aldehyde, Ketone, freie Säuren mittlerer Molekülgröße und Oxyssäuren auf (Täufel<sup>(2)</sup>). Zur Bestimmung des Grades der Verdorbenheit bedient man sich in der Fettchemie sowie in der Lebensmittelchemie spezieller Untersuchungsmethoden, welche sich auf die Umwandlungs- und Abbauprodukte beziehen. Die Feststellung der Kennzahlen ist dabei in der Praxis kaum gebräuchlich, jedoch gestattet sie eine genaue Verfolgung des Abbaues der ungesättigten Fettsäuren eines Fettes und wurde deshalb von verschiedenen Autoren im Rahmen experimenteller Untersuchungen angewandt (Glimm u. Nowack, Glimm u. Ellert, Glimm u. Seeger, Sinojew u. Kolodeschnaja). Dabei zeigte sich in allen Fällen ein fortlaufendes Absinken der Jodzahlen. (Vgl. Tab. 5).

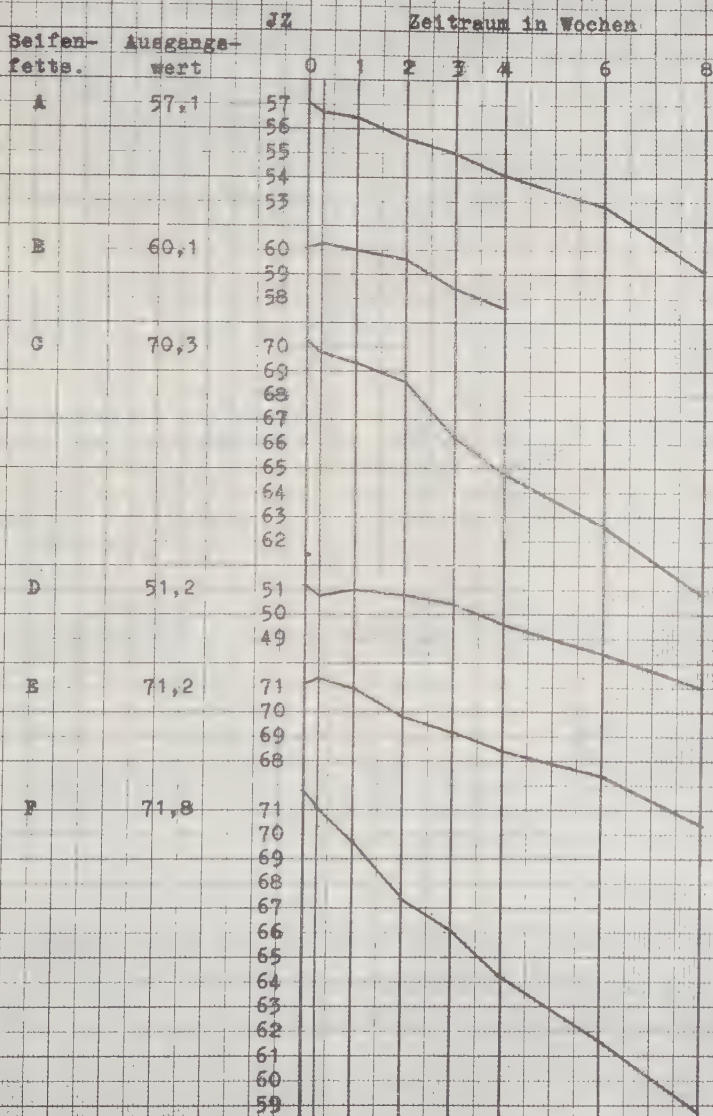
Für die eigenen Versuche fanden Fettsäuren aus sechs verschiedenen Seifen Verwendung. In kleinen Bechergläschen von etwa  $2\frac{1}{2}$  cm Höhe und 1 cm<sup>2</sup> Grundfläche wurden jeweils ungefähr 100 mg bei Zimmertemperatur der Einwirkung von Luft und diffusem Tageslicht ausgesetzt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf einen Zeitraum bis zu acht Wochen. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in nachfolgender Tabelle (Nr.3) und der zugehörigen graphischen Darstellung zusammengestellt. Bei den auf-

Tabelle 3. Fortlaufende Kontrolle der Jodzahl bei Seifenfett-

säuren, welche in Substanz aufbewahrt wurden

| Fettsäuren<br>aus :  | zu Be-<br>ginn | nach 2<br>Tagen | nach 1<br>Woche | nach 2<br>Wochen | nach 3<br>Wochen | nach 4<br>Wochen | nach 6<br>Wochen | nach 8<br>Wochen |
|----------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                      |                |                 |                 |                  |                  |                  |                  |                  |
| A. Dreiringseife     | 57,1           | 56,8            | 56,6            | 55,6             | 55,1             | 54,1             | 52,8             | 50,2             |
| B. Edel-Kernseife    | 60,1           | 60,3            | 60,0            | 59,5             | 58,4             | 57,7             | --               | --               |
| C. Dirndl-Seife      | 70,3           | 69,8            | 69,4            | 68,6             | 66,3             | 64,8             | 62,6             | 59,9             |
| D. Luhn's Barmenia   | 51,2           | 50,8            | 51,0            | 50,8             | 50,5             | 49,7             | 48,4             | 47,0             |
| E. Ölseife Marseille | 71,2           | 71,4            | 71,0            | 69,8             | 69,3             | 68,4             | 67,4             | 65,3             |
| F. Flammerseife      | 71,8           | 71,1            | 69,8            | 67,5             | 66,1             | 64,2             | 61,6             | 58,7             |

Graphische Darstellung zu Tabelle 3



geführten Jodzahlen handelt es sich um Durchschnittsergebnisse aus drei Bestimmungen.

Wie zu ersehen ist, fielen die Jodzahlen konstant und ziemlich gleichmäßig ab. Größere Fehler bei den einzelnen Bestimmungen erklären sich aus der verschieden schnellen Oxydation an der Oberfläche und in anderen Schichten. Die Größe des Absinkens der Jodzahl im Verhältnis zum Ausgangswert ist aus folgender Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 4. Vergleich des Ausgangswertes mit dem Wert nach 8 Wochen und dem prozentualen Absinken der Jodzahl

| Seifen-<br>fettsäure | Jodzahlwerte<br>zu Be-<br>ginn | am<br>Ende | Absinken der JZ<br>innerhalb von<br>8 Wochen |
|----------------------|--------------------------------|------------|----------------------------------------------|
| A                    | 57,1                           | 50,2       | 12,1 %                                       |
| B                    | 60,1                           | --         | ---                                          |
| C                    | 70,3                           | 59,9       | 14,8 %                                       |
| D                    | 51,2                           | 47,0       | 8,2 %                                        |
| E                    | 71,2                           | 65,3       | 8,3 %                                        |
| F                    | 71,8                           | 58,7       | 18,3 %                                       |

Die Veränderungen betragen also in einem Zeitraum von 8 Wochen zwischen 8,2 und 18,3 %. Eine direkte Abhängigkeit der Abnahme der Jodzahl vom Ausgangswert ist nicht zu erkennen. In Tab. 5 sind Literaturangaben vergleichsweise wiedergegeben. Zeitlich gesehen lassen sich unsere Ergebnisse mit Nr. 1 vergleichen. Das Ergebnis stimmt gut mit unseren Werten überein. Wenn das Absinken bei

den anderen Proben größer war, so liegt dies vor allem an der längeren Versuchsdauer. Im Vergleich zu der langen Beobachtungszeit ist die Veränderung der Jodzahl sogar als gering zu bezeichnen. Hierbei spielen aber außer dem niederen Ausgangswert die relativ großen Materialmengen eine Rolle.

Tabelle 5. Literaturangaben über das Absinken der Jodzahl bei Fetten.

| Material,<br>Menge u.<br>Einwirkung                             | Zeit-<br>raum         | Jodzahlwerte<br>zu Be-<br>ginn | am<br>Ende | Absinken<br>der JZ<br>in % | Quelle                          |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|------------|----------------------------|---------------------------------|
| Schweinefett<br>Licht und<br>Raumtemp.                          | 60<br>Tage            | 65,4                           | 59,9       | 8,4                        | A.Sinojew und<br>S.Kolodeshnaja |
| Butterfett<br>300-450 g<br>(Durchschn.-<br>werte)<br>Tageslicht | 432<br>Tage           | 35,6                           | 25,5       | 28,4                       | E.Glimm und<br>A.Ellert         |
| Butterfett<br>(große Schalen) Licht<br>u. Luft                  | fast<br>zwei<br>Jahre | 41,6                           | 26,7       | 35,9                       | E.Glimm und<br>H.Nowack         |
| Triolein                                                        | 1500 Std.             | 83,5                           | 63,4       | 24,1                       | E.Glimm und                     |
| Olivenöl                                                        | "                     | 85,5                           | 42,6       | 50,1                       | E.Seeger                        |
| Butterfett                                                      | "                     | 35,9                           | 22,0       | 38,7                       | "                               |
| starkes<br>elektr.Licht                                         |                       |                                |            |                            |                                 |

## 2) Aufbewahrung in organischen Lösungsmitteln

Im Gegensatz zu den zahlreichen Veröffentlichungen, welche sich mit der Chemie des Fettverderbens befassen, konn-

ten über das Verhalten von natürlichen Fetten oder Fettsäuren in organischen Lösungsmitteln keine Angaben in der Literatur gefunden werden. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang jedoch eine Arbeit von Bolam u. Sim, welche den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Autoxydation zum Gegenstand hat. Als Ergebnis wird berichtet, daß Kohlenwasserstoffe und Alkohole im Gegensatz zu organischen Säuren keine Autoxydation des gelösten Stoffes zulassen.

Die eigenen Untersuchungen zu dieser Frage wurden mit Petroläther und Chloroform ausgeführt. Es war zu erwarten, daß eine bakterielle Wirkung, die gewöhnlich der Aufspaltung der Fette zu Grunde liegt, bei Lösung in Petroläther oder Chloroform nicht eintreten kann, da für das Bakterienwachstum ein gewisses Mindestmaß an Wasser nötig ist (Lea). Allerdings erschienen rein chemische, autoxydative Vorgänge zumindest an der Oberfläche und damit eine Veränderung der Jodzahl durchaus möglich.

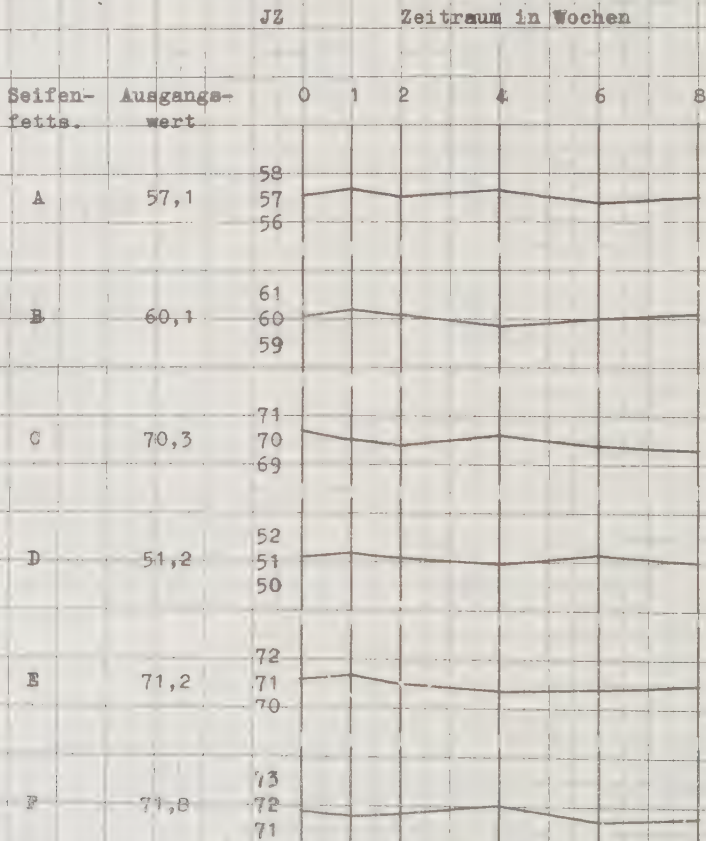
Zur Ausführung der Versuche wurden sechs aus Seifen dargestellte Fettsäuren in Petroläther gelöst und die Jodzahl in einem Zeitraum von 8 Wochen mehrmals bestimmt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse sowie eine graphische Darstellung finden sich auf den folgenden Seiten. Es handelt sich um Durchschnittswerte aus drei Bestimmungen.

Wie zu ersehen ist, liegen die Werte im Fehlerbereich

Tabelle 6. Fortlaufende Kontrolle der Jodzahl bei Seifenfettsäuren,  
welche in Petroläther gelöst aufbewahrt wurden.

| Fettsäuren<br>aus :  | zu Be-<br>ginn | nach 1<br>Woche | nach 2<br>Wochen | nach 4<br>Wochen | nach 6<br>Wochen | nach 8<br>Wochen |
|----------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| A. Dreiringsseife    | 57,1           | 57,4            | 57,1             | 57,3             | 56,8             | 57,0             |
| B. Edel-Kernseife    | 60,1           | 60,4            | 60,2             | 59,7             | 60,0             | 60,2             |
| C. Dirndl-Seife      | 70,3           | 70,1            | 69,9             | 70,2             | 69,8             | 69,6             |
| D. Luhn's Barmenia   | 51,2           | 51,4            | 51,2             | 50,9             | 51,3             | 51,0             |
| E. Ölseife Marseille | 71,2           | 71,4            | 71,0             | 70,7             | 70,8             | 71,0             |
| F. Flammerseife      | 71,8           | 71,6            | 71,7             | 72,0             | 71,5             | 71,6             |

Graphische Darstellung zu Tabelle 6



beieinander, so daß gesagt werden kann, daß eine Veränderung der Jodzahl der Fettsäuren bei Aufbewahrung in petrolätherischer Lösung offensichtlich nicht eintritt.

Weitere Untersuchungen führten wir mit Fettsäuren aus, die in Chloroform gelöst waren. Auch hier ergab sich keine Veränderung der Jodzahl.

### 3) Veränderung der Jodzahl bei der Aufbewahrung von Seifenlösungen

Die zu den Versuchen verwendeten Seifenlösungen wurden durch Auflösen von Seifenspänen in destilliertem Wasser hergestellt. Im Fall a) u. b) wurden 2 g und 20 ml Wasser verwendet, in den anderen Fällen 5 g in 40 ml. Die Lösungen wurden in 50 ml-Erlenmeyerkolben aufbewahrt und diese mit Papierstreifen so gegen Staub abgedeckt, daß die Luft noch Zutreten konnte.

Wie die in Tabelle 7 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, sinkt die Jodzahl unter diesen Umständen deutlich ab. Die besonders große Veränderung im Fall b) ist darauf zurückzuführen, daß es sich um eine kleinere Menge Lösung handelte und diese über der Heizung aufbewahrt wurde.

Tabelle 7. Veränderung der Jodzahl in Seifenlösungen

| Fetts. aus | Zeitraum | JZ-Ausgangs-<br>wert | JZ abgesun-<br>ken auf |
|------------|----------|----------------------|------------------------|
| a) Seife 2 | 14 Tage  | 61,0                 | 60,1                   |
| b) Seife 2 | 127 "    | 61,2                 | 28,2                   |
| c) Seife 3 | " "      | 48,0                 | 46,0                   |
| d) Seife 4 | " "      | 68,9                 | 62,2                   |
| e) Seife 5 | " "      | 53,9                 | 45,6                   |

4) Aufbewahrung von Fettsäuregemischen  
bei niedriger Temperatur

Von nahezu allen Autoren, die sich mit den Fettveränderungen befassen, wird auch der Einfluß der Temperatur erwähnt. Die Verlangsamung der Veränderungen bei niedrigen Temperaturen erklärt sich aus der Verlangsamung der Autoxydation, welche als chemischer Vorgang dem van't Hoff'schen Gesetz unterliegt, sowie aus der Hemmung des Bakterienwachstums. Als Beispiel seien Angaben von Sinojew u. Kolodeshnaja wiedergegeben.

Tabelle 8. Veränderung von Schweinefett bei verschiedenen Temperaturen

| Ausgangswert | Jodzahl in 60 Tagen abgesunken |                             |                     |
|--------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------|
|              | bei 40°C                       | bei Licht u.<br>Zimmertemp. | im Kühl-<br>schrank |
| 65,4         | auf 57,7                       | auf 59,9                    | auf 60,7            |

Die eigenen Versuche zeigten, wie aus Tab. 9 ersichtlich ist, daß die Veränderungen bei niedriger Temperatur auffällig geringer sind als bei Zimmertemperatur. In Tab. 10 sind zwei Versuchsreihen mit fortlaufenden Jodzahlskontrollen wiedergegeben, wobei in einem Fall eine Veränderung nach einer Woche, im andern Fall erst nach drei Wochen nachzuweisen war.

Tab. 9. Absinken der Jodzahl während der Aufbewahrung bei Zimmertemperatur und während der Aufbewahrung im Kühlschrank innerhalb von 28 Tagen

| Material       | Ausgangswert | bei Zimmertemp. | im Kühlschrank |
|----------------|--------------|-----------------|----------------|
| Menschl.Fetts. | 66,5         | 45,1            | 56,9           |
| " "            | 38,4         | 32,7            | 36,3           |
| " "            | 62,8         | 41,7            | 58,0           |

Tabelle 10. Fortlaufende Jodzahlskontrollen bei Aufbewahrung im Kühlschrank

| Zeitraum       | Ausgangswert | 2 Tg. | 4 Tg. | 1 Wo. | 2 Wo. | 3 Wo. |
|----------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Seifenfetts.   | 54,2         | 54,5  | 54,1  | 54,0  | 53,8  | 52,7  |
| Menschl.Fetts. | 66,5         | 66,3  | 66,2  | 65,3  | 63,4  | 60,1  |

Bei den eigenen Versuchen handelte es sich um Materialmengen zwischen 0,1 und 1 g. Die Temperatur im Kühlschrank schwankte zwischen 4,3 und 6,5 ° C.

c) Fehlermöglichkeiten bei der Wägung

Für die Genauigkeit und damit für die Brauchbarkeit haben zahlreiche Methoden der quantitativen Analyse eine exakte gravimetrische Bestimmung zur Voraussetzung. Dies gilt besonders für Mikroanalysen, da hier schon kleinste Fehler bei der Wägung, die sich aus Störungen verschiedener Ursache ergeben, größere Abweichungen bei den Ergebnissen bewirken.

Zu den Mikroanalysen rechnet man alle jene Bestimmungen, die mit etwa 10 mg oder weniger gemacht werden. Bei der Verwendung von einigen Zentigrammen spricht man von Semi- oder Halbmikromethoden, gelegentlich auch von Zentigrammverfahren.

Die gebräuchlichen quantitativen Makromethoden haben im allgemeinen zur Voraussetzung, daß der Wägefehler bei 0,1 bis 1,0 g Substanz nicht größer als 0,1 bis 1,0 mg ist (Emich). Dies würde beim Milligrammverfahren z.B. für 2 mg Probe eine Wägung mit einer Genauigkeit von 0,002 mg bedingen. Dieser Anforderung genügen allerdings nur bestimmte Spezialwaagen mit kleinem Meßbereich, z.B. eine modifizierte Nernst-Waage. Bei der für die vorliegende Arbeit zur Verfügung stehenden Sartorius-Schnellwaage war die kleinste mittels Nonius ablesbare Einheit ein hundertstel Milligramm, sodaß von vorneherein bei der Wägung von 1 mg nur mit einer Genauigkeit von 1 % gerechnet werden konnte.

Außer der in der Waage selbst liegenden Grenze, wel-

che der Genauigkeit gesetzt ist, wird diese auch durch äußere Faktoren beeinflusst. So ist z.B. direkte Sonneneinstrahlung für die Genauigkeit der Wägung ungünstig (Emich), ebenso Schwankungen der Temperatur im Wägeraum aus anderer Ursache (Schwarz-Bergkampff). Bei Auftreten von merklichen Ungenauigkeiten, z.B. bei auffallend langanhaltendem Pendeln mit großer Amplitude haben wir deshalb die Wägungen stets unterbrochen.

Da die zu wägenden Mengen im Verhältnis zu den Bechergläschen (ca. 5 ml Rauminhalt) außerordentlich klein waren, bereitete die Wasseradsorption der Gläschen (Wasserhaut) besondere Schwierigkeiten. Man kann diese zwar durch kräftiges Erhitzen mit darauffolgendem Erkalten im Vakuum oder durch Aufbewahrung im Exsikkator über Chlorkalzium oder Phosphorpentoxyd beseitigen, jedoch adsorbieren die Gefäße schon bei nur kurzer Berührung mit der Luft des Raumes, etwa bei der Einbringung in die Waage, derart heftig die Luftfeuchtigkeit, daß eine exakte Bestimmung kleinster Mengen ausgeschlossen ist. Auch das Einbringen eines Schälchens mit Chlorkalzium in das Wägehäuser kann hier keine wirksame Abhilfe schaffen. Es dringt nämlich bei jedem Öffnen wieder feuchtigkeitshaltige Luft ein, sodaß dauernde Schwankungen die Folge sind. Ostwald empfahl, die Glasgefäße vor dem Wägen mit einem feuchten Leinenlappen abzuwischen und dann mit weichen Leinentüchern sanft abzutrocknen, um die Glasoberfläche stets mit dem Maximum adsorbierten Wassers zu beladen. Morgan schlug

vor, das Glasgefäß mit Leinwand so lange abzuwischen, bis es konstantes Gewicht zeigt. Arndt empfahl bei Differenzwägungen die Gefäße beidermale völlig gleichartig vorzubehandeln. Dieses Vorgehen erschien für die Wägungen, bei denen Bechergläschen verwendet wurden, am geeignetsten, da ein Ausschalten der Wasserhaut praktisch nicht möglich war.

Eigene Versuche: Die gravimetrischen Bestimmungen führten wir auf zwei verschiedenen Wegen durch. Anfangs wurde, entsprechend der Originalvorschrift der Trappe'schen Methode, die Fettsäuremenge in Lösung in die Kölbchen einpipettiert und an einem anderen Teil der Lösung der Gehalt an Substanz bestimmt. Im weiteren Verlauf der Versuche wurde aus noch zu erörternden Gründen die Wägung der Fettsäuren in Substanz auf kleinen Glasstücken vorgezogen, welche dann zusammen mit der Probe in die Kölbchen eingebracht wurden.

Für die erstgenannte Bestimmungsart wurden die Gläschen vor der Wägung zur Entfernung des Lösungsmittels geföhnt. Deshalb untersuchten wir zunächst die Einflüsse des Föhnens auf die Wägegläschen.

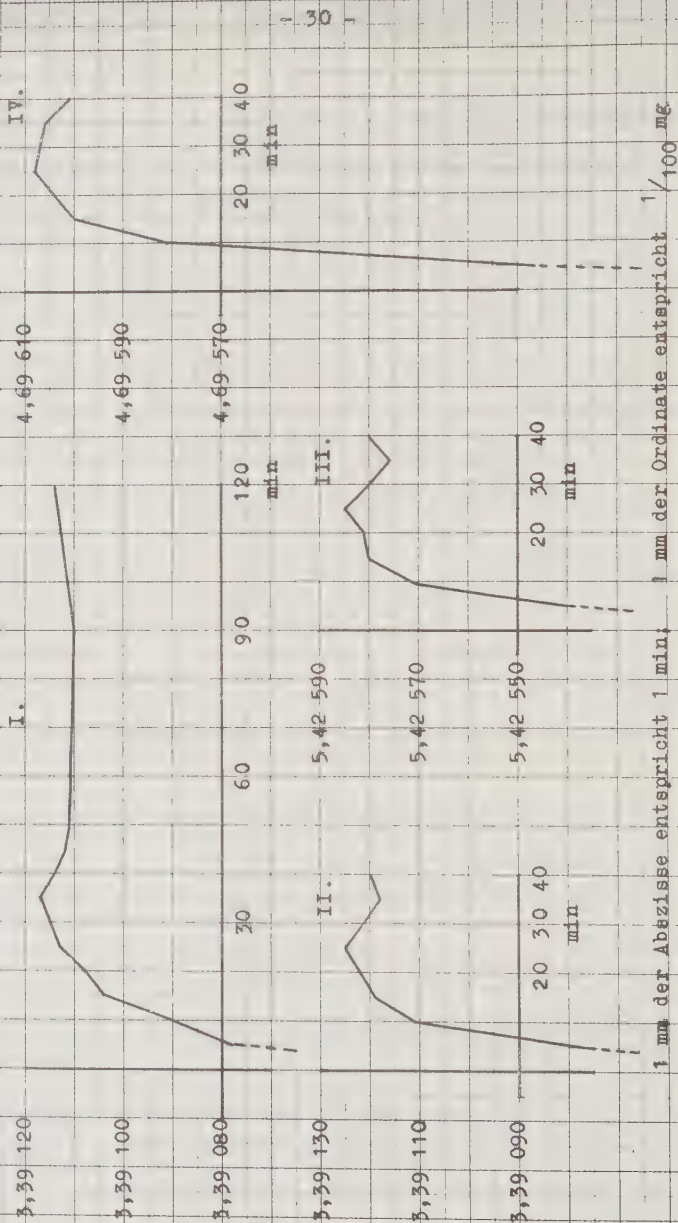
Es zeigte sich, daß die Gläschen, wenn sie auch nur kurze Zeit dem Föhn ausgesetzt waren, ein bis einige mg an Gewicht verloren hatten. Nach Beendigung des Föhnens stieg das Gewicht wieder an und zwar anfänglich so rasch, daß vergleichbare und als Leerwerte geeignete Ergebnisse nicht zu erhalten waren (s.Tab. 11). Diese Erscheinungen

lassen sich daraus erklären, daß die unter normalen Bedingungen auf der Glasoberfläche stets vorhandene, mikroskopisch dünne Wasseradsorptionsschicht, die sogenannte Wasserhaut, durch das Föhnen verflüchtigt wird. Danach adsorbiert die Oberfläche wieder aus der Luft stammende Feuchtigkeit. Allmählich verlangsamt sich die Gewichtszunahme und nach etwa 20 min bleiben die Werte ziemlich konstant. Die Wasserhaut ist nach diesem Zeitraum als vollständig ausgebildet anzusehen. Das Gewicht der Gläschen zeigt jetzt nur noch geringfügige Schwankungen, die auf Änderungen der Wasserhaut infolge von Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsschwankungen zurückzuführen sind.

Tabelle 11. Gewichtszunahme bei Bechergläschen durch Ausbildung der Wasserhaut nach Föhnen

| min  | 0           | 5           | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  | 45  | 50  | 55  | 60  | 90  | 120 |
|------|-------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| I.   | 3,38<br>750 | 3,39<br>078 | 090 | 104 | 108 | 113 | 115 | 117 | 114 | 112 | 111 | 111 | 111 | 110 | 114 |
| II.  | 3,38<br>930 | 3,39<br>077 | 111 | 119 | 122 | 125 | 121 | 118 | 120 |     |     |     |     |     |     |
| III. | -           | 5,42<br>540 | 571 | 580 | 581 | 585 | 580 | 576 | 580 |     |     |     |     |     |     |
| IV.  | 4,69<br>320 | 507         | 581 | 600 | 604 | 608 | 607 | 606 | 601 |     |     |     |     |     |     |

Graphische Darstellung zu Tabelle 11



Tab. 11 und zugehörige graphische Darstellung zeigen das Verhalten von Bechergläschen mit etwa 5 ml Rauminhalt nach einviertelstündigem Föhnen und anschließender Aufbewahrung bei Zimmertemperatur. Da die Kurven einen Gipfel-punkt erreichen und dann wieder etwas abfallen, läßt sich sagen, daß die Wasserhautbildung zunächst überschießend erfolgt.

Die Bestimmungen des Fettsäuregehalts von Lösungen führten wir nun folgendermaßen durch: Die Bechergläschen wurden bereits vor der Leerwägung 15 min abgefohnt, um hier gleiche Vorbedingungen wie bei der Substanzwägung zu schaffen. 20 min nach beendigtem Föhnen wurde mit insgesamt je drei Wägungen begonnen, da bei den vorkommen-den Gewichtsschwankungen (s.Tab. 11) die Einzelwerte oft größere Abweichungen zeigten. Nach Einpipettieren der Lösung wurde dann beim Föhnen und Wägen wieder genau so ver-fahren. Die Differenz der Mittelwerte aus beiden Wägungen hätte nun der Menge der mit der Lösung eingebrachten Substanz entsprechen müssen. Bei Vorversuchen mit Lö-sungen bekannten Gehalts ergaben sich jedoch trotz sorg-fältiger Ausführung der Wägungen Abweichungen von den zu erwartenden Werten bis zu mehreren hundertstel Milli-gramm. Bei Verfolgung der Ursache zeigte sich, daß be-reits bei zweimaliger Leerwägung (unter den oben be-schriebenen Bedingungen) entsprechende Differenzen zu-stande kamen (vgl. Tab. 12 u. 13). Diese Unterschiede der Ausgangswerte zu verschiedenen Zeitpunkten waren wohl vor allem auf Temperatur- und Luftfeuchtigkeits-veränderungen und damit unterschiedliche Ausbildung der

Tab. 12. Gewichtsverlauf nach Föhnen zu verschiedenen Zeitpunkten (Zwischenzeit 1-2 Std.)

| Bechergläschen 1 (Vers. a) |      |     |     |     | (Vers. b) |     |     | (Vers. c) |     |     |
|----------------------------|------|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----------|-----|-----|
| min                        | 20   | 30  | 40  |     | 20        | 30  | 40  | 20        | 30  | 40  |
| 1.Wägg.                    | 4,69 | 616 | 619 | 618 | 599       | 605 | 608 | 614       | 620 | 620 |
| 2.Wägg.                    | 4,69 | 614 | 617 | 615 | 603       | 602 | 601 | 613       | 607 | 610 |

| Bechergläschen 2 (Vers. a) |      |     |     |     | (Vers. b) |     |     | (Vers. c) |     |     |
|----------------------------|------|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----------|-----|-----|
| min                        | 20   | 30  | 40  |     | 20        | 30  | 40  | 20        | 30  | 40  |
| 1.Wägg.                    | 4,39 | 929 | 931 | 926 | 925       | 928 | 930 | 940       | 945 | 946 |
| 2.Wägg.                    | 4,39 | 927 | 930 | 925 | 927       | 926 | 922 | 938       | 932 | 936 |

Tab. 13. Gewichtsverlauf nach Föhnen zu verschiedenen Zeitpunkten (Zwischenzeit 3 Tage)

Bechergläschen 3

| min     | 0    | 5   | 10   | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  | 45  | 50  |     |     |
|---------|------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1.Wägg. | 3,38 | 750 | 3,39 | 078 | 090 | 104 | 108 | 113 | 115 | 117 | 114 | 112 | 111 |
| 2.Wägg. | 3,38 | 930 | 3,39 | 077 | 111 | 119 | 122 | 125 | 121 | 118 | 120 | -   | -   |

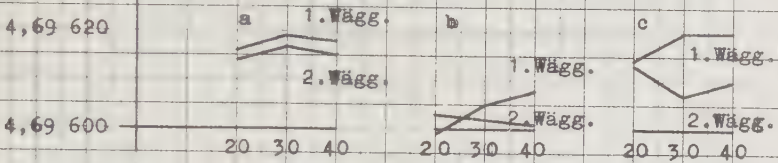
Bechergläschen 4

| min     | 5    | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  | 45  | 50  |     |
|---------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1.Wägg. | 5,42 | 528 | 546 | 552 | 557 | 560 | 567 | 564 | 559 | 574 | 576 |
| 2.Wägg. | 5,42 | 540 | 571 | 580 | 581 | 585 | 580 | 576 | 580 | +   | -   |

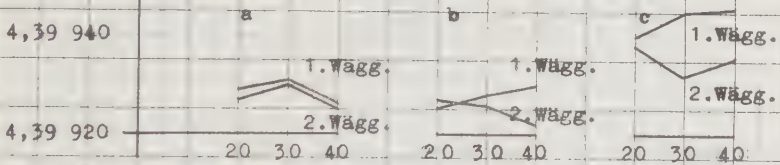
(letzte Ziffer in Tab. 12 u. 13. =  $\frac{\text{mg}}{100}$ )

Graphische Darstellung zu den Tabellen 12 und 13

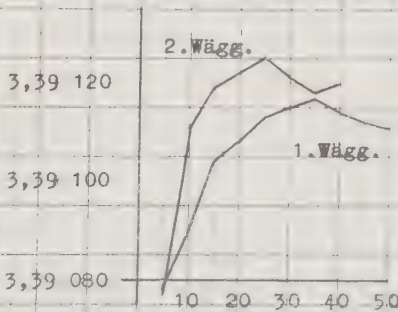
Bechergläschen 1



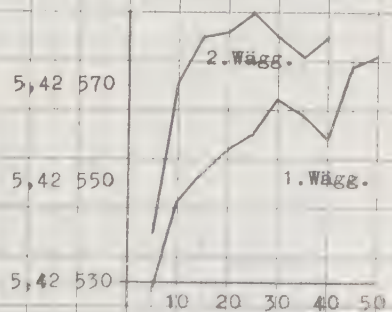
Bechergläschen 2



Bechergläschen 3



Bechergläschen 4



Abszisse: 1 mm entspricht 1 min (Zeit nach Beendigung des Föhnens)

Ordinate: 1 mm entspricht  $\frac{1}{100}$  mg

Wasserhaut zurückzuführen. Ihre Größe von einigen oder mehreren hundertstel Milligramm erscheint zwar gering, jedoch stellten sie eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle dar, da sie bei Wägungen von 1-2 mg Fehler bis zu mehreren Prozenten bewirkt hätten.

Eine Möglichkeit zur weitgehenden Ausschaltung dieser Differenzen ergab sich aus den im folgenden beschriebenen Beobachtungen. Es zeigte sich nämlich, daß verschiedene Wägegläschen sowohl nach Föhnen als auch sonst zur gleichen Zeit auffallend ähnlichen Gewichtsschwankungen unterlegen waren, was auf gleichzeitig einwirkende Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsänderungen zurückzuführen ist (s. Tab. 14 u. 15). Die in Abb. 15 beobachteten Zacken sind darauf zurückzuführen, daß die Gläschen an andere Standorte gebracht wurden. Auch hierbei verhielten sich die verschiedenen Gefäße ziemlich gleich. Daß die Kurven eine geringe Unterschiedlichkeit zeigen, ergibt sich u.a. daraus, daß die Wägungen nicht gleichzeitig erfolgen konnten.

Auf Grund der Erfahrungen über das gleichartige Verhalten der Glasgefäße wurden nun sowohl bei der Leervägung als auch bei der Substanzwägung ein oder zwei Lechergläschen (ebenfalls nach Föhnen) mitgewogen. Aus den aufgetretenen Differenzen bei diesen leeren Gläschen ließ sich nun schließen, daß die anderen Gefäße in der Zeit zwischen Leer- und Substanzwägung ebenfalls ihr Eigengewicht durch Veränderung der Wasserhaut geändert

Tab. 14. Gravimetrisch beobachtete Wasserhautbildung bei vier gleichzeitig geföhnten Bechergläschen.

Tab. 15. Fortlaufende Gewichtsschwankungen bei vier gleichzeitig beobachteten Bechergläschen und deren gleichartige Reaktion auf Veränderungen des Standortes.

Tab. 14.

| min | 0    | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  |     | 0   | 5   |
|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| a   | 4,69 | 320 | 507 | 581 | 600 | 604 | 608 | 607 | 606 | 601 | 600 | 604 |
| b   | 4,39 | 760 | 861 | 907 | 921 | 926 | 928 | 930 | 923 | 921 | 922 | 924 |
| c   | 3,38 | 930 | 907 | 111 | 119 | 122 | 125 | 121 | 118 | 120 | 118 | 119 |
| d   | 5,42 | 340 | 540 | 571 | 580 | 581 | 585 | 580 | 576 | 580 | 580 | 580 |

Tab. 15.

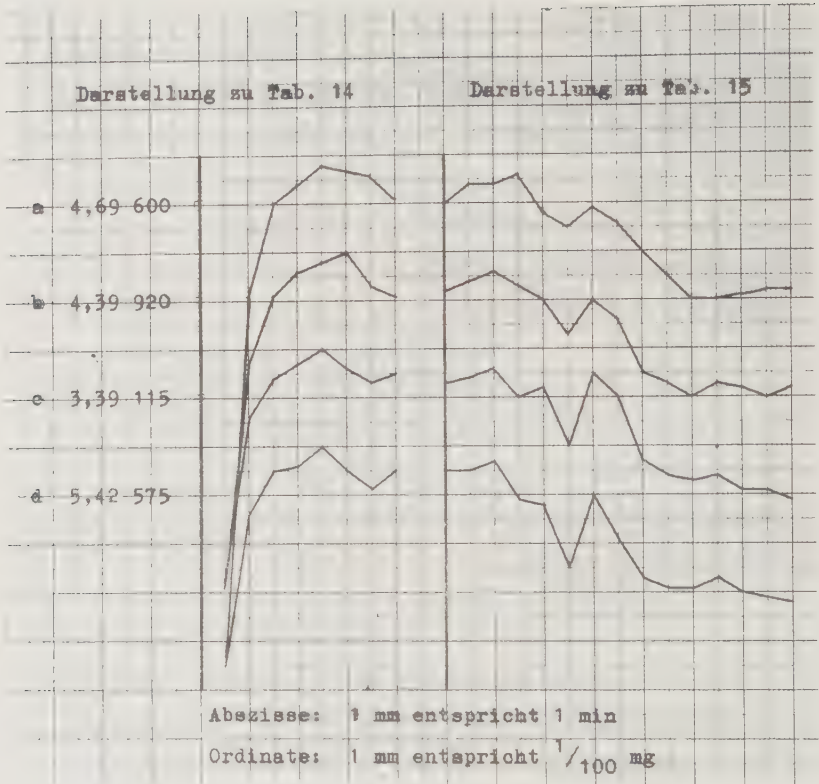
Tab. 15. (Forts.)

| min | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  | 45  | 50  | 55  | 60  | 65  | 70  |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| a   | 604 | 606 | 598 | 595 | 599 | 596 | 590 | 585 | 580 | 580 | 581 | 582 | 582 |
| b   | 926 | 923 | 920 | 913 | 920 | 916 | 905 | 903 | 900 | 903 | 902 | 900 | 902 |
| c   | 121 | 115 | 117 | 105 | 120 | 115 | 102 | 099 | 098 | 099 | 096 | 096 | 094 |
| d   | 582 | 574 | 573 | 560 | 575 | 566 | 558 | 556 | 556 | 558 | 555 | 554 | 553 |

(Graphische Darstellung zu Tab. 14 u. 15 s. S. 36.)

haben, und zwar um etwa denselben Betrag. Durch Berücksichtigung dieser Differenzen bei der Berechnung der Substanzmenge war es möglich, die oben genannten Fehler weitgehend auszuschalten.

Wegen der zahlreichen Wagungen, die dieses Verfahren erforderte, wurde im Verlauf der Versuche das Einbringen in



Substanz in Betracht gezogen. Um die Fettsäuren in Substanz darzustellen, mußte man zwar die Lösungen abföhnen, jedoch hatten die inzwischen angestellten Versuche ergeben, daß bezüglich der Jodzahl nicht mit merklichen Veränderungen zu rechnen ist (vgl. S. 10 - 13). Es war also das Einbringen der Substanz in Lösung nicht erforderlich, vielmehr konnte die Substanz nach Abföhnen des Lösungsmittels direkt eingewogen werden.

Zunächst wurden die Fettsäuren mit fein ausgezogenen Glasstäbchen in die Bechergläschen gebracht und gewogen, jedoch entstanden beim Herauslösen mit 1 ml Chloroform und beim Überführen in die Jodzählkölbchen durch Substanzverlust merkliche Fehler. Deshalb fanden an Stelle der Bechergläschen kleine Glasstückchen Verwendung, welche nach dem Wägen zusammen mit der Substanz in die Erlenmeyerkölbchen eingebracht werden konnten. Aus Reagenzgläsern angefertigte Bruchstücke hatten dabei gegenüber planem Glasstückchen den Vorteil, daß sie mit der Pinzette gut zu handhaben waren, was für die Genauigkeit der Wägung nicht unerheblich ist.

Momentane Schwankungen der Luftfeuchtigkeit hatten auf sie wegen der kleinen Oberfläche wesentlich geringeren Einfluß als bei Bechergläschen (s.Tab. 16). Dieser wurde in seiner Auswirkung noch dadurch vermindert, daß hier die Substanzwägung sogleich an die Leerwägung angeschlossen werden konnte.

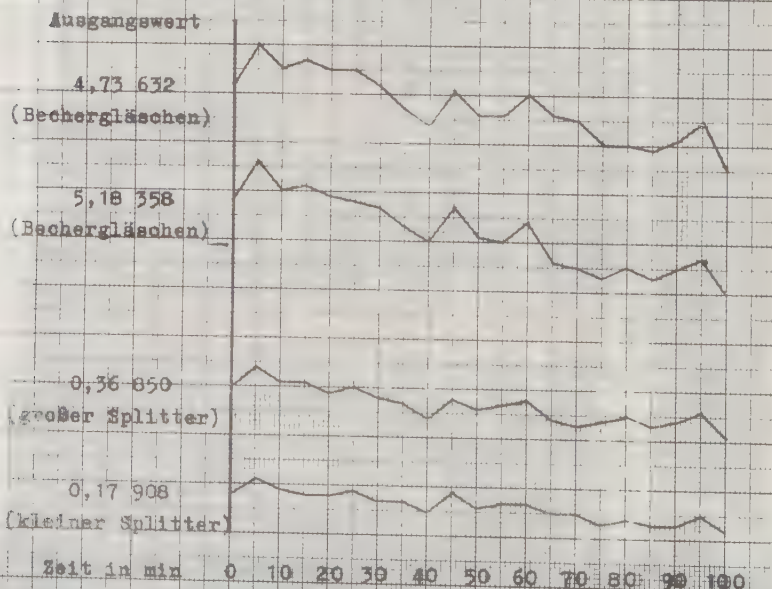
Tab. 16. Gleichzeitige, fortlaufende gravimetrische Beobachtung der Gewichtsschwankungen zweier Bechergläschen und zweier Glasstückchen.

| min              |      | 0   | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  | 30  | 35  | 40  | 45  | 50  |
|------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Bechergläschen   | 4,73 | 632 | 640 | 635 | 637 | 635 | 635 | 632 | 627 | 624 | 631 | 626 |
| Bechergläschen   | 5,18 | 358 | 366 | 360 | 361 | 359 | 358 | 357 | 353 | 350 | 357 | 351 |
| großer Splitter  | 0,36 | 850 | 854 | 851 | 851 | 849 | 850 | 848 | 847 | 844 | 848 | 846 |
| kleiner Splitter | 0,17 | 908 | 911 | 909 | 908 | 908 | 909 | 907 | 907 | 905 | 909 | 906 |

Tab. 16 (Forts.).

| min                 |      | 55  | 60  | 65  | 70  | 75  | 80  | 85  | 90  | 95  | 100 |
|---------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Becher-<br>gläschen | 4,73 | 626 | 630 | 626 | 625 | 620 | 620 | 619 | 621 | 625 | 615 |
| Becher-<br>gläschen | 5,18 | 350 | 354 | 346 | 345 | 343 | 345 | 343 | 345 | 347 | 340 |
| großer<br>Splitter  | 0,36 | 847 | 848 | 844 | 843 | 844 | 845 | 843 | 844 | 846 | 841 |
| kleiner<br>Splitter | 0,17 | 907 | 907 | 905 | 905 | 903 | 904 | 903 | 903 | 905 | 902 |

Darstellung zu Tabelle 16



## B. Fehlerquellen bei der Ausführung der Bestimmungen

### a) Einfluß der Reaktionsdauer

Die Halogenaddition an den ungesättigten Bindungen tritt nicht sofort ein, wie dies z.B. bei Ionenreaktionen der Fall ist, sondern erfordert eine gewisse Zeitspanne. Sie ist bei verschiedenen Verfahren verschieden lang. Während z.B. bei der Küter'schen Methode eine Einwirkungszeit von 20 bis höchstens 30 Minuten vorgeschrieben ist, sollen bei dem Trappe'schen Verfahren innerhalb von 1 - 4 Std. gleiche Werte zu erhalten sein. Die Angaben können wir auf Grund einiger Untersuchungen bestätigen (vgl. Tab. 17). Bei längerer Einwirkungszeit besteht die Gefahr der Substitution von Wasserstoff an den gesättigten C-Atomen durch das Brom.

Tabelle 17. Einfluß der Reaktionsdauer auf das Ergebnis

| Reaktionsdauer | 1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> | 4    | 5    | Std. |
|----------------|-------------------------------|------|------|------|
| Olivenöl       | 81,9                          | 82,2 |      |      |
| "              | 81,7                          | 81,5 | 81,8 |      |
| Erdnußöl       | 91,4                          | 91,8 | 92,4 |      |
| Mandelöl       | 89,5                          | 89,9 | 90,1 |      |

| Reaktionsdauer  | 3 <sup>3</sup> / <sub>4</sub> | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | Std. |
|-----------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Seifenfettsäure | -                             | 53,6 | 54,0 | 53,5 | 53,9 | 54,3 | 55,5 |      |
| Menschl. Fetts. | 53,0                          | 53,1 | 52,9 | 53,4 | 53,6 | 53,9 | 54,3 |      |
| "               | "                             | 61,2 | 62,7 | 62,7 | 62,4 | 62,8 | 63,0 | 62,9 |

### b) Einfluß der Reagensmenge

Das Reagens muß bei den Halogenadditionsreaktionen in einem begrenzten Überschuß vorhanden sein (Trappe). Bei zu wenig Reagens werden die Jodzahlwerte zu niedrig, bei zu viel Reagens werden sie höher als normal.

Die eigenen Untersuchungen zu dieser Frage sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Tab. 18 enthält Jodzahlen von Ölsäure, die größtenteils von den Kontrollbestimmungen stammen, Tab. 19 enthält Versuchsergebnisse mit menschlichen Fettsäuren. Die Angaben Trappes, daß man bei einem Bromverbrauch zwischen 12 und 60 % der eingebrachten Menge - das entspricht einem Mindestüberschuß von 40 % und einem höchstzulässigen von 88 % - richtige Werte erhält, bestätigte sich, wie aus den Zusammenstellungen zu ersehen ist. Auch bei geringer Unter- oder Überschreitung erhält man noch normale Werte. In Tab. 19 lassen sich Veränderungen der Jodzahl wegen der Schwankungsbreite mit Sicherheit erst bei einem Verbrauch unter 7 % und über 76 % feststellen. Eine weitere Versuchsreihe fiel ähnlich aus.

Tab. 18. Jodzahlen von Ölsäure im Vergleich zum prozentualen Reagensverbrauch.

| %    | JZ   | %    | JZ   | %    | JZ   |
|------|------|------|------|------|------|
| 13,1 | 90,1 | 22,8 | 89,4 | 33,9 | 90,8 |
| 15,0 | 90,4 | 28,0 | 90,1 | 37,2 | 89,7 |
| 20,2 | 89,9 | 31,4 | 89,2 | 37,3 | 89,6 |
| 22,2 | 89,2 | 32,3 | 89,9 | 38,1 | 89,4 |

Tab. 18. (Forts.)

| ‰    | JZ   | ‰    | JZ   | ‰    | JZ   |
|------|------|------|------|------|------|
| 39,4 | 89,4 | 45,6 | 89,8 | 51,7 | 90,1 |
| 39,7 | 90,3 | 45,9 | 89,8 | 52,0 | 89,6 |
| 39,8 | 89,3 | 45,9 | 90,6 | 52,3 | 90,0 |
| 40,3 | 90,0 | 45,9 | 89,7 | 52,7 | 89,3 |
| 41,1 | 89,5 | 46,0 | 89,3 | 52,8 | 89,8 |
| 41,6 | 89,7 | 46,4 | 90,2 | 53,2 | 90,9 |
| 42,5 | 89,8 | 46,9 | 89,8 | 53,3 | 90,2 |
| 42,5 | 89,2 | 47,2 | 89,8 | 53,9 | 89,9 |
| 42,7 | 90,0 | 47,3 | 89,1 | 54,0 | 90,2 |
| 43,1 | 89,4 | 48,1 | 89,5 | 54,2 | 90,4 |
| 43,7 | 90,0 | 48,5 | 89,7 | 54,7 | 89,1 |
| 43,8 | 89,9 | 48,6 | 89,8 | 55,3 | 90,2 |
| 43,8 | 89,9 | 48,6 | 89,9 | 55,8 | 89,6 |
| 44,0 | 90,2 | 49,1 | 89,6 | 56,8 | 89,5 |
| 44,1 | 90,0 | 49,9 | 90,1 | 57,9 | 90,3 |
| 44,2 | 90,3 | 50,1 | 90,2 | 58,0 | 90,5 |
| 44,3 | 89,8 | 50,2 | 90,1 | 58,9 | 89,7 |
| 44,5 | 89,8 | 50,2 | 89,6 | 59,6 | 90,7 |
| 44,6 | 90,4 | 50,9 | 90,0 | 61,4 | 89,7 |
| 44,8 | 89,0 | 51,0 | 90,3 | 64,1 | 89,0 |
| 45,0 | 89,7 | 51,2 | 89,3 | 64,4 | 90,1 |
| 45,1 | 89,9 | 51,5 | 89,5 | 66,5 | 89,4 |
| 45,6 | 90,5 | 51,7 | 89,3 |      |      |

Tab. 19. Jodzahlen einer menschlichen Fettsäure im  
Vergleich zum prozentualen Reagensverbrauch

| ‰   | JZ   | ‰    | JZ   | ‰    | JZ   |
|-----|------|------|------|------|------|
| 5,6 | 63,8 | 9,8  | 63,4 | 24,2 | 62,0 |
| 6,7 | 64,8 | 11,0 | 61,5 | 31,5 | 62,8 |
| 6,9 | 62,7 | 14,2 | 62,9 | 32,3 | 61,9 |
| 8,0 | 62,5 | 16,2 | 62,6 | 40,1 | 61,7 |
| 9,4 | 64,2 | 20,1 | 63,3 | 48,3 | 62,1 |

Tab. 19. (Forts.)

| %    | JZ   | %    | JZ   | %    | JZ   |
|------|------|------|------|------|------|
| 52,5 | 63,4 | 63,8 | 61,8 | 76,7 | 60,1 |
| 53,9 | 62,0 | 64,0 | 63,1 | 79,6 | 60,9 |
| 57,4 | 62,6 | 67,6 | 61,3 | 83,8 | 60,7 |
| 61,1 | 63,3 | 72,7 | 62,7 |      |      |

Der Titer des Bromreagens hatte trotz großer Unterschiede keinen Einfluß auf die Ergebnisse, soweit obige Voraussetzungen erfüllt waren. Da er schnell absank, war zu jeder Versuchsreihe eine erneute Bestimmung nötig.

#### c) Die Fehlerbreite der Methode

Durch die Summation kleiner, unter den gegebenen Umständen nicht zu vermeidender Fehler ergibt sich bei jeder Bestimmungsmethode eine sogenannte Fehlerbreite. Sie war im vorliegenden Fall hauptsächlich durch das Einwiegen, durch das Einpipettieren des Reagens und durch die Titration bedingt, ferner abhängig von dem Fehler bei der Bestimmung der Leerwerte und des Titors der Reagenzien.

Die in den Tabellen 20 u. 21 wiedergegebenen Jodzahlenwerte lassen die Abweichungen der Einzelergebnisse erkennen; in Tab. 20 handelt es sich um zwölf Bestimmungen innerhalb einer Versuchsreihe, in Tab. 21 um 80 Bestimmungen aus verschiedenen Versuchsreihen. Um bei dem Gesamtergebnis auszudrücken, daß der wirkliche Wert auch etwas höher oder tiefer liegen kann, gibt man nach dem Mittelwert den mittleren Fehler an.

Der Mittelwert stellt das arithmetische Mittel aus

den Einzelergebnissen dar und wird entweder durch Addition derselben und Division durch die Anzahl der Ergebnisse (n) erhalten oder einfacher durch Zerlegen der Einzelergebnisse in einen Näherungswert (N) und eine Abweichung davon ( $f_1$  usw.), wobei dann der Mittelwert der Abweichungen errechnet und dem Näherungswert hinzugefügt wird (Ostwald-Luther).

$$MW = N + \frac{f_1 + f_2 \dots + f_n}{n}$$

Der mittlere Fehler wird bei der Gauß'schen Methode der kleinsten Quadrate nach folgender Formel errechnet (Trautz):

$$m.F. = \pm \frac{(ff) - \frac{(f)(f)}{n}}{n - 1}$$

ff ist die Summe der Fehlerquadrate

f ist die Summe der Einzelfehler (unter Berücksichtigung der Vorzeichen)

Den wahrscheinlichen Fehler der Einzelmessung erhält man durch Multiplizieren des mittleren Fehlers mit dem Faktor 0,6745 (Trautz).

Tab. 20. Fehlerberechnung bei zwölf Einzelergebnissen aus einer Versuchsreihe (Seifenfettsäure)

|        |      |      |      |      |      |      |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| Jod-   | 68,4 | 68,6 | 69,7 | 69,0 | 68,9 | 69,6 |
| zahlen | 68,5 | 68,3 | 68,1 | 69,4 | 68,5 | 69,3 |

|                                             |          |
|---------------------------------------------|----------|
| Der Mittelwert beträgt                      | 68,86 .  |
| Bei einem Näherungswert von                 | 68,9     |
| beträgt die Summe der Einzelfehler          | - 0,5    |
| und die Summe der Fehlerquadrate            | 3,21 .   |
| Daraus ergibt sich ein mittlerer Fehler von | ± 0,54   |
| und ein wahrscheinlicher Fehler von         | ± 0,36 . |

Tab. 21. Fehlerberechnung bei achtzig Einzelergebnissen  
aus verschiedenen Versuchsreihen (Ölsäure)

|      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 90,1 | 89,6 | 90,0 | 90,4 | 90,2 | 90,2 | 90,0 | 89,6 |
| 90,4 | 89,4 | 89,4 | 89,0 | 89,8 | 90,1 | 89,3 | 89,5 |
| 89,9 | 89,4 | 90,0 | 89,7 | 89,8 | 89,6 | 89,8 | 90,3 |
| 89,2 | 90,3 | 89,9 | 89,9 | 89,1 | 90,0 | 90,9 | 90,5 |
| 89,4 | 89,3 | 89,9 | 90,5 | 89,5 | 90,3 | 90,2 | 89,7 |
| 90,1 | 90,0 | 90,2 | 89,8 | 89,7 | 89,3 | 89,9 | 90,7 |
| 89,2 | 89,5 | 90,0 | 89,8 | 89,8 | 89,5 | 90,2 | 89,7 |
| 89,9 | 89,7 | 90,3 | 90,6 | 89,9 | 89,3 | 90,4 | 89,0 |
| 90,8 | 89,8 | 89,8 | 89,7 | 89,6 | 90,1 | 89,1 | 90,1 |
| 89,7 | 89,2 | 89,8 | 89,3 | 90,1 | 89,6 | 90,2 | 89,4 |

Der Mittelwert beträgt 89,84

Bei einem Näherungswert von 89,8

beträgt die Summe der Einzelfehler + 2,9

und die Summe der Fehlerquadrate 14,55 .

Daraus ergibt sich ein mittlerer Fehler von  $\pm 0,43$

und ein wahrscheinlicher Fehler von  $\pm 0,29$  .

Zur Fehlerberechnung ist noch zu bemerken, daß die Schärfe oder Präzision eines Resultats in keinerlei Beziehung zu der Richtigkeit steht (Ostwald-Luther), d.h. es können z.B. gut beieinanderliegende Einzelmessungen infolge systematischer Fehler falsch sein. Aus diesem Grunde wurden bei den Versuchsreihen stets Kontrollbestimmungen mit Substanzen bekannter Jodzahl, meist Ölsäure, ausgeführt. Die in Tab. 21 angeführten Werte stammen aus solchen Kontrollen.

### C. Jodzahlbestimmungen bei aus Seifen gewonnenem Material

Für die Seifenfabrikation finden eine große Anzahl tierischer und pflanzlicher Öle bzw. Fette Verwendung. Synthetische Fettsäuren wurden nur in Notzeiten versuchsweise benützt. Die Jodzahl der Ausgangsprodukte ist sehr verschieden, wie folgende Tabelle erkennen läßt:

Tab. 22. Zusammenstellung der wichtigsten Rohstoffe der Seifenfabrikation und deren Jodzahl

|               | Fett od.<br>Öl | Fettsäuren | flüssige<br>Fetts. | Quelle                 |
|---------------|----------------|------------|--------------------|------------------------|
| Rindertalg    | 32 - 47        | 25 - 41,3  | 92                 | D.Holde                |
| Palmfett      | 34 - 61        | 53,3       | 95 - 99            | "                      |
| Kokosöl       | 7,7 - 10       | 8,3 - 10   | 54                 | "                      |
| Kokosfett     | 7,5 - 9,5      |            |                    | H.Römpf                |
| Palmkernfett  | 12,4-17,5      | 12,0-13,6  |                    | D.Holde                |
| Olivöl        | 79 - 85        | 86 - 90    |                    | "                      |
| Olein         | 75,0;84,0      |            |                    | H.P.Kaufmann<br>S.Wolf |
| gehärtete Öle | verschieden    |            |                    |                        |
| Knochenfett   | 44 - 75        | 44 - 75    |                    | D.Holde                |

Rohmaterialien mit sehr hoher Jodzahl wie z.B. Fischtrane (130 - 190; Ost-Rassow) ergeben keine festen Seifen. Sie müssen daher gehärtet werden oder können nur in geringer Menge zugesetzt werden. Nach Grün sind Fette, deren Jodzahl über 110 liegt, für die Seifenherstellung nicht geeignet.

#### a) Jodzahlbestimmungen bei Seifenfettsäuren

Die Untersuchungen erstreckten sich auf Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische und unverseifte Anteile von sechzehn Seifen.

Zunächst wurden aus den Seifen unter Zusatz von etwas Natronlauge homogene, wäßrige Lösungen hergestellt und mit Petroläther die unverseiften Bestandteile herausgelöst. Bei den Seifen Nr. 2 - 5 wurde ihre Jodzahl gesondert untersucht, in den übrigen Fällen wurden sie verworfen. Nach Ansäuern des Gemisches erfolgte ebenfalls mit Petroläther das Herauslösen der Fettsäuren. Um Veränderungen auszuschließen, wurden sie in Lösung aufbewahrt und erst am Tage der Untersuchung auf die übliche Weise durch Föhnen vom Lösungsmittel befreit.

Im folgenden werden die mit der Trappe'schen Methode erhaltenen Jodzahlen einzeln aufgeführt, ferner die bei der Bestimmung auftretenden und zur Berechnung nötigen Werte. Es handelt sich hierbei um folgende Angaben:

Titer der Thiosulfatlösung (Durchschnittswert aus drei Bestimmungen, welche für jeden Tag erneut ausgeführt wurden).

Leerwert Verbrauch an Thiosulfatlösung (in ml) für ein lediglich mit 1 ml Chloroform und 2 ml Bromreagens beschicktes Kölbchen nach der üblichen Reaktionsdauer (ebenfalls Durchschnittswert aus drei Bestimmungen).

Einwaage, die auf Glasstückchen gewogene und einge-

brachte Substanzmenge in Milligramm  
Titrationsdifferenz, die Differenz zwischen Leerwert  
und Titrationsergebnis der Proben

Jodzahl, errechnet nach der Formel

$$JZ = \frac{\text{Titrat.diff.} \times \text{Titer} \times 0,2538 \times 100}{\text{Einwaage}}$$

Jodzahl-Mittelwert als arithmetisches Mittel aus zwei  
oder drei Bestimmungen.

Tabelle 23. Einzelangaben über die Jodzahlbe-  
stimmung bei Seifenfettsäuren

| Fettsäuren<br>aus       | Titer 0,972    Leerwert 9,60 |                     | Jodzahl | Jodzahl-<br>Mittelw. |
|-------------------------|------------------------------|---------------------|---------|----------------------|
|                         | Einwaage<br>in mg            | Titrat.-<br>differ. |         |                      |
| Palmolivseife<br>(Nr.1) | 1,48                         | 3,02                | 50,4    | 49,5                 |
|                         | 1,89                         | 3,72                | 48,6    |                      |

| Fettsäuren<br>aus                | Titer 0,935    Leerwert 8,88 |                     | Jodzahl | Jodzahl-<br>Mittelw. |
|----------------------------------|------------------------------|---------------------|---------|----------------------|
|                                  | Einwaage<br>in mg            | Titrat.-<br>differ. |         |                      |
| Pflanzenseife<br>(Ölseife)(Nr.2) | 2,43                         | 6,30                | 61,5    | 61,2                 |
|                                  | 1,66                         | 4,26                | 60,9    |                      |
| Luxor<br>(Nr.3)                  | 1,65                         | 3,33                | 47,9    | 48,0                 |
|                                  | 2,39                         | 4,84                | 48,0    |                      |
| Kernseife Edel-<br>mann (Nr.4)   | 2,38                         | 6,91                | 69,0    | 68,9                 |
|                                  | 1,51                         | 4,38                | 68,8    |                      |

| Fettsäuren<br>aus              | Titer 0,998    Leerwert 9,30 |                     | Jodzahl | Jodzahl-<br>Mittelw. |
|--------------------------------|------------------------------|---------------------|---------|----------------------|
|                                | Einwaage<br>in mg            | Titrat.-<br>differ. |         |                      |
| Kernseife Dalli<br>Edel (Nr.5) | 1,71                         | 3,61                | 53,4    | 53,9                 |
|                                | 1,10                         | 2,36                | 54,3    |                      |

| Fettsäuren<br>aus              | Titer 0,944    Leerwert 9,70 |                     | Jodzähl-<br>Mittelw. |
|--------------------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
|                                | Einwaage<br>in mg            | Titrat.-<br>differ. |                      |
| Dreiringseife<br>(Nr.6)        | 2,02                         | 4,79                | 56,7                 |
|                                | 1,72                         | 4,13                | 57,4                 |
|                                | 1,57                         | 3,75                | 57,2                 |
| Edel-Kernseife<br>(Nr.7)       | 1,77                         | 4,43                | 59,9                 |
|                                | 2,33                         | 5,90                | 60,5                 |
|                                | 2,10                         | 5,26                | 60,0                 |
| Dirndl-Seife<br>(Nr.8)         | 1,12                         | 3,31                | 70,7                 |
|                                | 1,63                         | 4,75                | 69,8                 |
|                                | 1,51                         | 4,45                | 70,4                 |
| Luhn's Barme-<br>nia (Nr.9)    | 2,01                         | 4,30                | 51,2                 |
|                                | 1,83                         | 3,87                | 50,5                 |
|                                | 1,60                         | 3,47                | 52,0                 |
| Ölseife Mar-<br>seille (Nr.10) | 1,22                         | 3,63                | 71,2                 |
|                                | 1,45                         | 4,30                | 70,9                 |
|                                | 1,32                         | 3,94                | 71,4                 |
| Flammerseife<br>(Nr.11)        | 1,06                         | 3,21                | 72,3                 |
|                                | 1,36                         | 4,06                | 71,6                 |
|                                | 1,66                         | 4,96                | 71,5                 |

| Fettsäuren<br>aus          | Titer 0,971    Leerwert 9,37 |                     | Jodzähl-<br>Mittelw. |
|----------------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
|                            | Einwaage<br>in mg            | Titrat.-<br>differ. |                      |
| Sunlichtseife<br>(Nr.12)   | 1,73                         | 4,71                | 67,1                 |
|                            | 1,46                         | 4,06                | 68,4                 |
| Luhn's Antuka<br>(Nr.13)   | 2,51                         | 5,59                | 54,9                 |
|                            | 1,64                         | 3,53                | 53,0                 |
| Reine Kernseife<br>(Nr.14) | 1,30                         | 3,37                | 63,9                 |
|                            | 1,37                         | 3,61                | 64,9                 |
| Edelmann<br>(Nr.15)        | 1,18                         | 3,78                | 78,8                 |
|                            | 1,13                         | 3,60                | 78,4                 |

| Fettsäuren<br>aus | Titer 0,971    Leerwert 9,37 |                     | Jodzahl | Jodzähl-<br>Mittelw. |
|-------------------|------------------------------|---------------------|---------|----------------------|
|                   | Einwaage<br>in mg            | Titrat.-<br>differ. |         |                      |
| Kernseife Edel-   | 1,32                         | 4,21                | 78,3    | 79,1                 |
| mann (Nr.16)      | 0,94                         | 3,05                | 79,8    |                      |

Die niederste der gefundenen Jodzahlen war 48,0, die höchste 79,1; der Durchschnittswert betrug 62,9. Ein Vergleich mit den verschiedenen Ausgangsmaterialien, welche Jodzahlen von 7 bis über 100 aufweisen, zeigt, daß die Jodzahlen der Seifenfettsäuren in einem ziemlich engen Bereich beieinander liegen, was mit der erforderlichen Konsistenz der Seifen zusammenhängt.

b) Jodzahlbestimmungen bei den unverseiften Bestandteilen der Seifen.

Die unverseiften Bestandteile enthalten die unverseifbaren Anteile des Fettes sowie u.U. Fettsubstanzen, welche zur Überfettung der Seife beigelegt worden sind. Das Unverseifbare besteht hauptsächlich aus Cholesterin, Isocholesterin und Phytosterin, welche alle die Jodzahl 68,4 haben (Anders), sowie aus höheren Alkoholen. Bei den zugesetzten Fetten handelt es sich meist um Neutralfette.

Wie bereits erwähnt, wurde bei den Seifen Nr. 2 - 5 das Unverseifte für eine Bestimmung der Jodzahl isoliert. Diese konnte in drei Fällen durchgeführt werden, während die aus Seife Nr. 2 (Feinseife) gewonnene Menge für eine Bestimmung nicht ausreichte. Der Anteil des Unverseiften

war sehr gering, er betrug ungefähr 1 %.

Die ermittelten Jodzahlen sind in Tab. 24 zusammengestellt. Ein Vergleich mit den Jodzahlen der entsprechenden Fettsäuren zeigt, daß die des Unverseiften deutlich höher liegen.

Tabelle 24. Einzelangaben über die Jodzahlbestimmung des Unverseiften

| Unverseiftes aus | Titer 0,935    Leerwert 8,88 |                 | Jodzahl | Jodzahl-Mittelw. |
|------------------|------------------------------|-----------------|---------|------------------|
|                  | Einwaage in mg               | Titrat.-differ. |         |                  |
| Seife Nr. 3      | 1,40                         | 4,14            | 70,1    | 70,9             |
|                  | 1,17                         | 3,53            | 71,6    |                  |
| Seife Nr. 4      | 1,81                         | 6,47            | 84,8    | 84,7             |
|                  | 1,25                         | 4,45            | 84,5    |                  |

| Unverseiftes aus | Titer 0,998    Leerwert 9,30 |                 | Jodzahl | Jodzahl-Mittelw. |
|------------------|------------------------------|-----------------|---------|------------------|
|                  | Einwaage in mg               | Titrat.-differ. |         |                  |
| Seife Nr. 5      | 1,08                         | 2,92            | 68,5    | 68,1             |
|                  | 0,98                         | 2,62            | 67,7    |                  |

Tabelle 25. Gegenüberstellung der Jodzahlen des Unverseiften und der Fettsäuren

|              | Seife 3<br>(Feinseife) | Seife 4<br>(Kernseife) | Seife 5<br>(Kernseife) |
|--------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Unverseiftes | 70,9                   | 84,7                   | 68,1                   |
| Fettsäuren   | 48,0                   | 68,9                   | 53,9                   |

### III. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Jodzählbestimmungen an kleinsten Substanzmengen und den dabei auftretenden Fehlerquellen.

In der Einleitung wurde die Entwicklung der Jodzahlmethoden und besonders das Verfahren von W. Trappe beschrieben.

Im Hauptteil wurde zunächst auf die Fehlermöglichkeiten bei Entfernen des Lösungsmittels eingegangen. Durch vergleichende Untersuchungen bei Anwendung von Föhnen und bei Anwendung von Vakuum erwies sich, daß das Abföhnen innerhalb des erforderlichen Zeitraums von etwa  $\frac{1}{4}$  Std keine Veränderung der Jodzahl mit sich bringt. Fehler durch Ausfallen von festen Fettsäuren ließen sich dadurch vermeiden, daß vor der Entnahme vorsichtig erwärmt wurde.

Zur Frage der Veränderung der Jodzahl wurden sechs aus Seifen gewonnene Fettsäuregemische über einen Zeitraum von 8 Wochen fortlaufend untersucht. Bei den in Substanz aufbewahrten und dem Luftzutritt ausgesetzten Fettsäuren ergab sich ein ungefähr gleichmäßiges Absinken der Jodzahlen um 8,2 - 18,3 %, was im Bereich von vergleichbaren Literaturangaben liegt. In wässrigen Seifenlösungen sank die Jodzahl ebenfalls ab. Bei den in Petroläther und Chloroform aufbewahrten Fettsäuren hingegen ließen sich keine Veränderungen nachweisen. Bei

niederer Temperatur war die Oxydation in Substanz aufbewahrter Fettsäuren wesentlich geringer als bei normaler Temperatur.

In Untersuchungen über die Verhältnisse bei der Mikrowägung wurde auf den Einfluß der Wasseradsorption an den gläsernen Wägegefäßen, die zur sogenannten Wasserhaut führt, näher eingegangen. Es wurde die Veränderlichkeit der Wasserhaut durch äußere Einflüsse nachgewiesen und Möglichkeiten zur Ausschaltung der bei der Wägung auftretenden Differenzen aufgezeigt. Im Verlauf der Versuche wurde dazu übergegangen, das Material in Substanz auf kleinen Glasstückchen abzuwiegen, welche mit in die Kölbchen eingebracht wurden.

Zur Frage der Fehlerquellen der Methode wurde vor allem der Einfluß der Reaktionsdauer und der Einfluß der Reagensmenge untersucht. Die Angaben des Autors über die Brauchbarkeit der Ergebnisse bei Reaktionszeiten zwischen 1 und 4 Stunden sowie einem Verbrauch zwischen 12 und 60 % des eingebrachten Bromreagens konnten bestätigt werden.

Zur praktischen Anwendung der Trappe'schen Mikromethode wurden Jodzählbestimmungen an Fettsäuren und unverseiften Bestandteilen von 16 Seifen durchgeführt. Die Jodzahlen der Seifenfettsäuren bewegten sich zwischen 48,0 und 79,1, der Durchschnittswert errechnete sich zu 62,9. Die Werte des Unverseiften lagen zwischen 68,1 und 84,7 und waren wesentlich höher als die der entsprechenden Fettsäuren.

#### IV. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

1. Anders, H.: Zur Analyse des Unverseifbaren in Fetten  
Seifen, Öle, Fette, Wachse  
79, 28 (1953)
2. Arndt, K.: Handbuch der physikalisch-chemischen Technik, Stuttgart 1915
3. Bolam, T.R.  
u. M.S. Sim: Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die Autoxydation von Methyl-  
linoleat  
Ref.: Fette u. Seifen 51, 114 (1944)
4. Emich, F.: Lehrbuch der Mikrochemie  
München 1926
5. Glimm, E., u.  
A. Ellert: Hydrolyse und Oxydation in ver-  
derbenden Fetten  
Fette u. Seifen 48, 60 (1941)
6. Glimm, E., u.  
H. Nowack: Kennzahlen und Umsetzungsprodukte  
beim Talgigwerden  
Fette u. Seifen 46, 632 (1939)
7. Glimm, E., u.  
E. Seeger: Beitrag zum Oxydationsverlauf  
der Fette  
Fette u. Seifen 48, 322 (1941)
8. Grün, A.: Analyse der Fette und Wachse  
Berlin 1925
9. Hanus, J.: Die Anwendung von Jodmonobromid  
bei der Analyse von Fetten u. Ölen  
Z. N. G. 4, 913 (1901)
10. Hinsberg, K.,  
u. K. Lang: Medizinische Chemie, 2. Auflage,  
München und Berlin 1951
11. Holde, D.: Kohlenwasserstofföle u. Fette  
Berlin 1924
12. v.Hübl, A.: Eine allgemein verwendbare Me-  
thode zur Untersuchung der Fette  
Dingl. polytechn. Journal  
253, 281 (1884)

13. Kaufmann, H.P.:<sup>(1)</sup> Studien auf dem Fettgebiet  
Berlin 1935
14. Kaufmann, H.P.:<sup>(2)</sup> Die Jodzahlbestimmung ohne Jod  
Fette u. Seifen 47, 5 (1940)
15. Kiermeier, F.,  
u. K. Täufel: Zur Chemie des Verderbens der  
Fette; Einfluß der Begleitstoffe  
Fette u. Seifen 45, 487 (1938)
16. Küter, K.: Über das menschliche Fett  
Inaug.-Diss., Jena 1931
17. Lea, C.H.: zit. nach Kiermeier u. Täufel
18. Margosches, B.M.: Über die Einwirkung alkoholischer  
Jodlösungen auf ungesättigte  
Fettsäuren und fette Öle; Ein-  
fluß von Wasser und Kaliumjodid  
auf den Reaktionsverlauf  
Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.  
57, 996 (1924)
19. Morgan, R.: Ein Apparat zur raschen und ge-  
nauen Bestimmung des Gewichts  
eines fallenden Flüssigkeits-  
tropfens  
Z. f. phys. Ch. 77, 352 (1912)
20. Ost, H., u.  
B. Rassow Chemische Technologie  
Leipzig 1936
21. Ostwald, W.: Physicochemische Messungen  
Leipzig 1910
22. Ostwald, W., u.  
R. Luther: Physikochemische Messungen  
4. Auflage Leipzig 1925
23. Pregl, F.: Die quantitative organische  
Mikroanalyse, Berlin 1925
24. Rappaport, F., u.  
M. Wachstein: zit. nach Hinsberg u. Lang
25. Römpf, H.: Chemie-Lexikon,  
Stuttgart 1947
26. Rosenmund, K.W.,  
u. W. Kuhnhehn: Eine neue Methode zur Jodzahlbe-  
stimmung in Fetten und Ölen un-  
ter Anwendung von Pyridinsulfat-  
dibromid  
Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.  
56, 1262 (1923)  
u. Z. N. G. 46, 154 (1923)
27. Rupp, E.: Zur Bromzahlbestimmung der Fette  
Z. f. analyt. Ch. 68, 155 (1926)

28. Schwarz-Bergkampff, E.: zit. nach Pregl
29. Sinojew, A., u. S.W. Drukker: Über die Ketonranzigkeit der Fette  
Ref.: Fette u. Seifen 44, 442 (1937)
30. Sinojew, A., u. S. Kolodeshnaja: Das Ranzigwerden von Fetten beim Lagern  
Ref.: Fette u. Seifen 45, 275 (1938)
31. Täufel, K.:<sup>(1)</sup> Die Fettchemie im Kampf gegen den Lebensmittelverderb  
Fette u. Seifen 44, 179 (1937)
32. Täufel, K.:<sup>(2)</sup> Sinn und Grenzen der Verdorbenheitsnachweise für Fett  
Fette u. Seifen 45, 179 (1938)
33. Trappe, W.: Modifikation der Jodzählbestimmungsmethode nach H.P.Kaufmann für kleine und kleinste Fettmengen  
Biochem. Z. 296, 180 (1938)
34. Trautz, M.: Praktische Einführung in die Allgemeine Chemie, Leipzig 1917
35. Tumara, M.: Prüfung der Kumagawa-Suto'schen Fettbestimmungsmethode hinsichtlich der Oxydation von Fettsäuren und unverseifbaren Substanzen im Verlauf des Verfahrens.  
Biochem. Z. 51, 463 (1913)
36. Wijs, J.J.A.: Zur Jodadditionsmethode  
Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 31, 750 (1898)
37. Winkler, L.W.: Jodbromzahlbestimmungen ohne Kaliumjodid  
Z. N. G. 43, 201 (1922)
38. Wolf, S.: Zur Anwendung einiger Schnellmethoden bei der Bestimmung fettchemischer Kennzahlen  
Seifen, Öle, Fette, Wachse 80, 269 (1954)

---

Zum Abschluß dieser Arbeit danke ich Herrn Professor Dr.Dr. E. Weinig für die Überlassung des Themas und die freundliche Übernahme des Referats.

Herrn Dozent Dr.W. Schwerd möchte ich für die Anregung zu dem Thema und die stete Beratung bei der Durchführung dieser Arbeit besonders Dank sagen.



## L e b e n s l a u f

Am 11. November 1927 wurde ich, Kurt Frank, zu Nürnberg als Sohn des Oberinspektors und Baumeisters Georg Frank und seiner Ehefrau Maria, geb. Stolbinger, geboren.

Nach vierjähriger Volksschulzeit besuchte ich die Oberschule an der Wölckernstraße in Nürnberg. Anfang 1944 wurde ich zur Flak einberufen und kam im Oktober des gleichen Jahres zum Reichsarbeitsdienst. Nach kurzer Kriegsgefangenschaft kehrte ich im Sommer 1945 zurück. Im Juli 1947 erwarb ich das Reifezeugnis am Realgymnasium Nürnberg.

Mein Medizinstudium begann ich im Wintersemester 1947/48 an der Universität Erlangen. Dasselbst legte ich im April 1950 die ärztliche Vorprüfung ab und beendete am 14. August 1953 das medizinische Staatsexamen.

In der Folgezeit leistete ich an Erlanger Universitätskliniken die Pflichtassistentenzeit ab. Anschließend führte ich am Institut für Gerichtliche Medizin in Erlangen die Versuche durch, die zu der vorliegenden Arbeit führten. Seit Juni 1957 bin ich am Kreiskrankenhaus in Ebermannstadt als Assistenzarzt tätig.





